

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ГИДРОКСИХРОМОНА С ИОНАМИ Hg^{2+}

Дерека Б. А., Свечкарёв Д. А., Дорошенко А. О.

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

bodik@ukraastro.org

Производные 3-гидроксихромона (ЗГХ) представляют собой обширный класс флавоноидных соединений, демонстрирующих редкую комбинацию биологических и физико-химических свойств. Обладая широким спектром фармакологического действия, представители данного ряда значительно распространены в природе, как в растительном, так и животном мире, в которых они выполняют роль УФ-протекторов, антиоксидантов и составляют питательный резерв живых организмов [1]. Уникальность спектрально-флуоресцентных свойств этих соединений обусловлена процессом внутримолекулярного фотопереноса протона в возбуждённом состоянии (ESIPT) [2], который приводит к появлению в их спектрах флуоресценции двух полос испускания – нормальной формы и фототаутомера. Это обстоятельство определило возникновение и интенсивное развитие нового направления анализа объектов – радиометрического флуоресцентного мониторинга [3]. Аналитическим сигналом в данном подходе является соотношение интенсивностей флуоресценции двух излучающих форм, которое не зависит от концентрации люминофора в анализируемом образце (безэталонный метод), что является определяющим при исследовании сложных, в частности, экологических и биологических объектов.

В последнее время большой интерес у исследователей вызывает создание чувствительных ионселективных флуороионофоров, спектральные свойства которых зависят от концентрации ионов различных металлов в их ближайшем микроокружении.

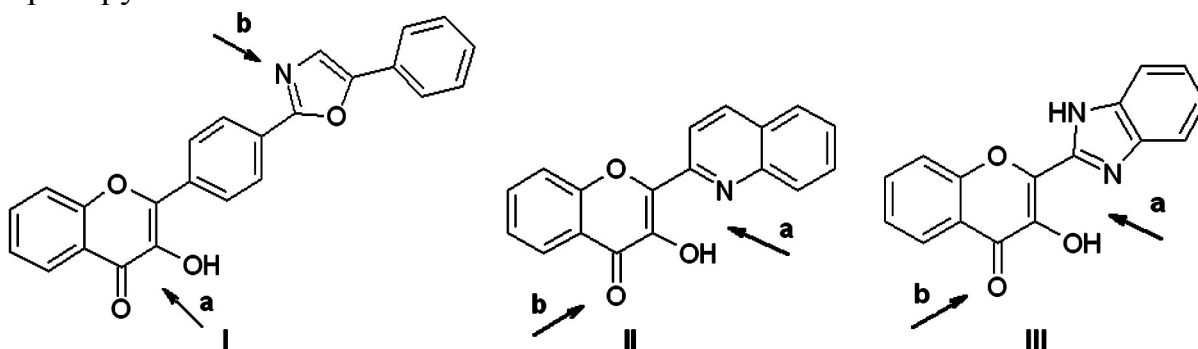


Рис. 1. Центры комплексообразования в исследуемых соединениях

Перспективными в этом отношении являются производные 3-гидроксихромонового ряда, которые способны образовывать комплексы двух типов: хелатные, в которых ион металла координируется с гидроксильной и карбонильной группами флавоноида (тип **Ia** – рис. 1), и «внешние», в которых

связывание иона металла происходит за счёт слабого донорно-акцепторного взаимодействия с атомом кислорода карбонильной группы (тип **IIb**, **IIIb**) [4].

Особого внимания заслуживают гетероциклические производные ЗГХ. Характерной особенностью этих соединений является наличие дополнительных хелатных полостей и центров координации, способных к связыванию ионов металлов (стрелки на рис. 1 показывают возможные центры комплексообразования). Следует отметить, что при наличии гетероароматического заместителя в положении 2 хромонового бицикла возникает возможность реализации альтернативных путей ESIPT в таких молекулах [5].

В данном сообщении рассмотрено влияние концентрации ионов Hg^{2+} на спектральные свойства трёх гетероциклических производных 3-гидроксихромона, содержащих в положении 2 фрагменты 2,4-дифенилоксазола – **I**, хинолина – **II**, бензимидазола – **III** (рис. 1), а также возможные механизмы образования комплексов с их участием.

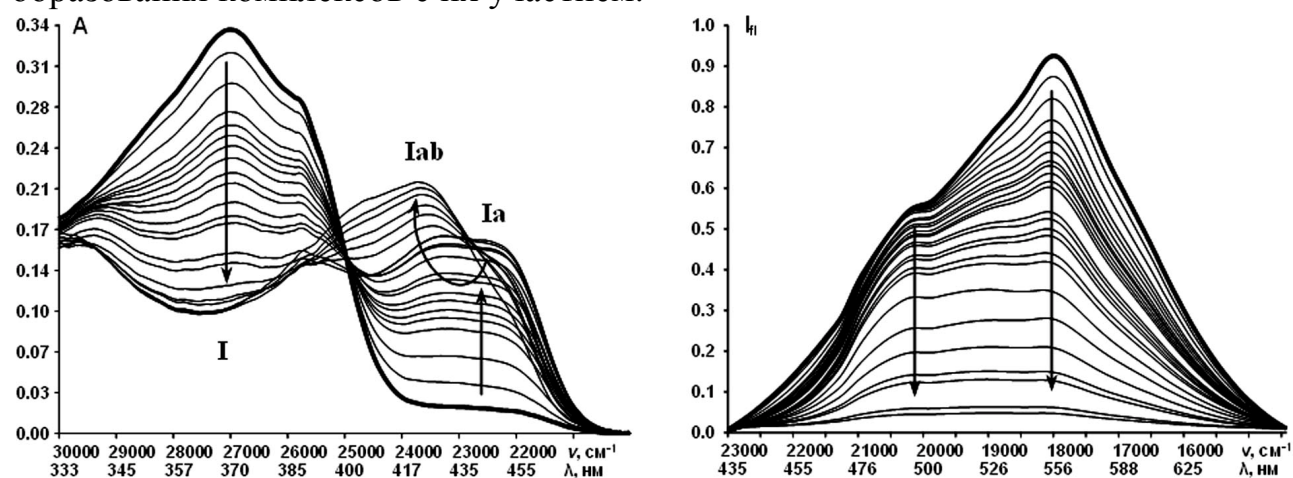


Рис. 2. Изменения в спектрах поглощения и флуоресценции **I** в метаноле при разных концентрациях Hg^{2+}

Добавление в раствор солей тяжелых металлов обуславливает более длинноволновое поглощение исследуемых комплексов и тушение флуоресценции по сравнению с несвязанными красителями. При появлении в растворе ионов Hg^{2+} образуется комплекс **Ia** стехиометрии 1:1 (рис. 2, $\lambda_{\text{max}} = 445$ нм), который при дальнейшем увеличении концентрации металла переходит в комплекс **Iab** ($\lambda_{\text{max}} = 425$ нм) с соотношением металл – лиганд 2:1. Аналогичное поведение наблюдается для соединения **II**, тогда как вещество **III** не проявляет признаков присоединения второго иона металла.

- [1] Van Acker S. A. B. E., Van den Berg D.-J., Tromp M. N. J. L. et al., Free Rad. Biol. Med, 1996, 20, 331-342.
- [2] Sengupta P. K., Kasha M., Chem. Phys. Lett., 1979, 68, 382-385.
- [3] Пивоваренко В. Г., Ukr. Boorg. Acta., 2002, 1, №1, 40-49.
- [4] Roshal A. D., Grigorovich A. V., Doroshenko A. O., Pivovarenko V. G., Demchenko A. P., J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 5907-5914.
- [5] Svechkarev D. A., Baumer V. N., Syzova Z. A., Doroshenko A. O., J. Mol. Struct., 2008, 882, 63-69.